

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-229041

(43) 公開日 平成5年(1993)9月7日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F. I	技術表示箇所
B 3 2 B 1/08	Z	7016-4F		
27/34		7016-4F		
F 1 6 L 9/12		7123-3J		

審査請求 未請求 請求項の数9(全7頁)

(21) 出願番号	特願平3-36087	(71) 出願人	391008696 エムスーインヴェンタ アクチエンゲゼル シャフト EMS-INVENTA AKTIENG ESELLSCHAFT スイス国 チューリッヒ ゼルナウシュト ラーセ 16
(22) 出願日	平成3年(1991)3月1日	(72) 発明者	フランツ ケルシュバウマー スイス国 クール リンクシュトラーセ 54
(31) 優先権主張番号	P 4 0 0 6 8 7 0 . 6	(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外2名)
(32) 優先日	1990年3月5日		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

(54) 【発明の名称】 冷間衝撃抵抗性の、長さ安定でかつ短時間熱過負荷可能な自動車用燃料管

(57) 【要約】

【目的】 自動車用燃料管を、冷間衝撃抵抗性、長さ安定で、短時間熱過負荷可能にする。

【構成】 燃料管を、少なくとも2つの異なる、互いに相溶性のポリアミドタイプからなる少なくとも3つの層、望ましくは衝撃抵抗改質ポリアミドからなる内側層および外側層と、管壁の中央にある衝撃抵抗改質剤不含のホモポリアミド、コポリアミドまたはそのブレンドからなる遮断層からなる3層管として構成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも2つの異なる、互いに相溶性のポリアミドタイプからなる、少なくとも3つの層からなる、冷間衝撃抵抗性の、長さ安定でかつ短時間熱過負荷可能な自動車用燃料管。

【請求項2】 可塑剤含量を有するかまたは有しない、衝撃抵抗改質ポリアミドからなる外側層および管壁の中央にある、衝撃抵抗改質剤不含のホモポリアミド、コポリアミドまたはそのブレンドからなる遮断層を有する、請求項1記載の燃料管。

【請求項3】 ポリアミド6、6からなる遮断層を有する、請求項2記載の燃料管。

【請求項4】 ポリアミドエラストマー、望ましくはポリエーテルエステルアミドと、望ましくはC原子数6および12の単量体からのコポリアミドとのブレンドからなる遮断層を有する、請求項2記載の燃料管。

【請求項5】 内側層および外側層が、望ましくは0.2~1.0mmのほぼ同じ厚さを有する、請求項1から4までのいずれか1項記載の燃料管。

【請求項6】 全壁厚の5~25%、望ましくは0.1~0.5mmの厚さを有する遮断層を有する、請求項1から5までのいずれか1項記載の燃料管。

【請求項7】 (衝撃抵抗改質) PA6からなる内側層と、(衝撃抵抗改質) PA12からなる外側層を有する、請求項4記載の燃料管。

【請求項8】 (衝撃抵抗改質) PA6からなる内側層および外側層を有する、請求項3記載の燃料管。

【請求項9】 同時押出しにより製造された、請求項1から8までのいずれか1項記載の燃料管。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、幾つかのポリアミド層から構成された燃料管に関する。

【0002】

【従来の技術】 久しい以前から、自動車にポリアミド11および12からなる燃料管が組込まれた。

【0003】 かかる導管の1つの欠点は、かかる管の管壁を通して慣用の燃料がかなり透過することであり、該透過性が最近の数年間に出現した環境保護および安全上の考察に関して望ましくない程度に高いことである。

【0004】 かかる導管におけるもう1つの欠点は、燃料の個々の成分に対する重合体のかなりの吸収力であり、これが導管の管壁ないしは管壁層における膨潤過程、ひいては長さの変化をもたらす。この場合、種々の管壁部分における異なる膨潤がとくに不利に作用する。

【0005】 このため、唯1つの均質層ポリアミド11またはポリアミド12からなる、いわゆる単層管(Monorohr)を改善するために、開発が実施された。1つの改善策は、重合体からなる特殊な遮断層に移行す

る点にある。

【0006】 西ドイツ国特許第3510395号から、ホリビニルアルコールを主体とする遮断層と組合されたポリアミドからなる燃料管が公知である。しかし、これらの層間の付着力は小さいので、層は容易に離層する。離層した管端部には、散布塩(Streusalz)のような腐蝕性化学薬品が層間へ侵入しうる。その上、マンドレル成形体を有する取付け具に対する付着は著しく低下している。さらに、かかる管の冷間衝撃抵抗性は、ISO 7628およびSAE J4844dによる冷間衝撃試験が実施できない程度に低い。それというのも極めて脆いポリエチレン/ビニルアルコール層が導管管壁中で内方へ転置されているからである。

【0007】 さらに、米国特許第3827092号から、熱可塑性ポリエステルエラストマーポリアミド6およびポリエチレン/ビニルアルコール内側層と結合されている燃料管も公知である。この場合でも、層間には同様に小さい付着力が生じるにすぎないので、この場合でも上述した欠点が存在する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の課題は、すべての慣用燃料において現在の環境保護規定および安全規定に関して十分に小さい透過性を示し、上述した欠点を有しない、自動車用燃料管を提案することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、この課題を解決するために、少なくとも2つの異なる互いに相溶性のポリアミドからなる少なくとも3つの層からなる、冷間衝撃抵抗性の、長さ安定でかつ短時間熱過負荷可能な、自動車用の燃料管を提供する。

【0010】 本発明による燃料管は、現在の環境保護規定および安全規定に関しても十分な不透過性を有し、離層がなく、長さ安定でかつ自動車のエンジン室内で通常生じる温度で短時間過負荷可能である。さらに、該管は製造が低廉である。

【0011】 公知の単層管は、既に170℃で破裂圧に耐えない。これに対して、本発明による多層の導管は180℃でさえも7バールの破裂圧に短時間、つまり1~2時間耐える。これは、たとえば冷却系統が故障のため沸騰しはじめる場合、エンジンが短時間過熱する場合に燃料管の安全性に対してかなりの重要性を有する。

【0012】 意外なことに、脆い遮断層が導管の中央層を形成する場合、多層燃料管の冷間衝撃抵抗は非常に高いことが判明した。この場合、導管の衝撃抵抗は内側層および外側層の衝撃抵抗によって形成される。

【0013】 さらに、改質されていないポリアミド66およびポリアミド12を主体とするポリアミドエラストマーは遮断層として極めて適当であることが判明した。燃料管におけるこの遮断作用は、殊に燃料の有機物、多く

は強い有害成分に対して要求される。この点で、ポリアミド66は、ポリアミド6、殊に長鎖単量体からなるポリアミド、たとえばPA11、PA12およびPA12、12よりもすぐれている。

【0014】ポリアミド66は一方でポリアミド6および他方でポリアミド11または12と相溶性であるので、かかる層からなる本発明による導管につき離層を観察することはできなかった。これは、ポリアミド12を主体とし、ポリアミド6およびポリアミド12単量体を主体とするコポリアミドとブレンドに処理されているポリアミドエラストマーにも観察された。

【0015】従って、本発明によれば、その外側層が可塑剤を含有しうる衝撃抵抗改質されたポリアミドからなり、遮断中央層が衝撃抵抗改質されたポリアミド、好ましくはポリアミドエラストマー、好ましくはポリアミド11または12の単量体を主体とするポリエーテルエステルアミドとのブレンドからなる多層の燃料管が提案される。

【0016】後者に対しては、殊に6、11または12のC原子数を有する単量体からのコポリアミドが適当である。

【0017】かかる導管の内側層は望ましくはポリアミド6からなり、該ポリアミドはとくに望ましくは同様に衝撃抵抗改質されている。

表1

管例：外 径：8mm  
全壁厚：1mm

例	層構造		冷間衝撃 衝撃試験機 SAE J844d 使用	冷間衝撃 衝撃試験機 ISO 7628 使用
1	グリロン XE3139 グリロン T300GM グリロン XE3139	0.45mm内側 0.10mm中央 0.45mm外側	耐えた	耐えた
2	グリロン XE3139 グリラミド ELY20NZ50% グリロン CA6E 50% グリラミド XE3148	0.60mm内側 }→0.20mm中央 0.20mm外側	耐えた	耐えた
比較例	グリロン XE3139 EVAL F グリロン XE3139	0.60mm内側 0.10mm中央 0.30mm外側	耐えな かった	耐えな かった

表1に記載されたタイプのポリアミドは次のとおりである：

グリロン (GRILON) XE3139 衝撃抵抗改質PA6  
グリロン (GRILON) T300GM 衝撃抵抗改質剤不含PA66  
グリラミド (GRILAMID) ELY20NZ 衝撃抵抗改質ポリアミドエ

【0018】とくに望ましいのは、内側が選択的に衝撃抵抗改質ポリアミド6からなり、外側が衝撃抵抗改質ポリアミド6、11、12または12、12からなる組合せ体である。この場合、内側層および外側層におけるもう1つの望ましい実施形は、実地で0.2~1.0mmの間にあるほぼ等しい層厚を有する。遮断層には、全壁厚の5~25%の厚さで十分である。従って、遮断層には0.1~0.5mmの厚さがとくに望ましい。

【0019】もちろん、本発明による燃料管は、衝撃抵抗改質された外側層、および内側層と外側層との間に遮断層の原理が選択され、層材料の相溶性が保証されている場合には、3つよりも多い層から構成されている。

【0020】本発明による多層の燃料管は、望ましくは融液流を同時押し出し (Coextrusion) 工具中で合流することによって製造される。

【0021】本発明による同時押し出しされたかかる燃料管を、SAE J844dおよびISO 7628による冷間衝撃抵抗ならびにその燃料透過性に関して調べた。

【0022】冷間衝撃試験の結果は表1に示されている。該試験は、外径8mm、壁厚1mmの管につき実施され、その層構造は表1から認めることができる。

【0023】

グリロン (GRILON) CA6E

ラストマー

カプロラクタム/ラウリンラクタ  
ムを主体とする無定形コポリアミ  
ド

グリラミド (GRILAMID) XE3148

衝撃抵抗改質PA12

上記のポリアミドは、スイス国チューリヒ在エムス・ヒェミー社 (EMS-C  
hemie AG) の市販品である。同じことは下記のものについても言える：

グリロン (GRILON) R47HW

高粘性の衝撃抵抗改質PA  
特定の可塑剤含有

グリラミド (GRILAMID) L25W20

半フレキシブル、中粘性のポ  
リアミド12

特定の可塑剤含有

グリラミド (GRILAMID) L25W40

フレキシブル、中粘性のポリ  
アミド12

特定の高い可塑剤含有

これらは第2図～第5図による試験の際付加的に使用さ  
れた。

【0024】透過性試験には、その原理図が図1に示さ  
れている装置が利用された。

【0025】それによれば、装置はサージタンク3を含  
有し、加熱装置4および管5を通して試験すべき導管に  
案内されている燃料循環路1を有する。耐圧ポンベ2は  
サージタンク3と結合して、燃料循環路1中で4バ  
ールの圧力を維持するのに使用される。燃料は燃料循環  
路1中を約1.0 l/hで流れ、加熱装置4中で70℃に  
加熱される。

【0026】さらに、装置はキャリヤ循環路6を有し、  
該循環路は検査すべき導管区間5の両端でこれと結合し  
ている。キャリヤ循環路6は、活性炭フィルターからな  
る装置7を貫通している。

【0027】検査される導管区間5の壁を透過した燃料  
8は、キャリヤ循環路6中を空素100 ml/minで  
活性炭フィルターを経て導かれ、ここで300時間後に  
重量により捕捉される。

【0028】透過性試験は、同様に外径8mm、壁厚1  
mmの導管につき実施された。

【0029】結果は図2～図4に、単一のポリアミドか  
らなる単層管と、本発明による同時押出しの、3層管  
(構造：グリロンXE3139 0.45mm/グリロ  
ンT300GM 0.1mm/グリロンXE3139 0.45mm) との比較として示されている。

【0030】図5は、グリロンXE3139ないしはグ  
リラミドXE3148からなる単層管につき、燃料FA  
M15 (これはDIN51604BによればFAM8  
4.5重量%、水0.5重量%およびメタノール15重  
量%の混合物であり、FAM自体はDIN51604A

によればトルオール50重量%、イソオクタン30重量  
%、ジイソブテン15重量%、エタノール5重量%の  
組成を有する) を用いるいわゆる芳香族炭化水素測定  
の結果を示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】透過性試験装置の原理を示す略図である。

【図2】グリラミド2タイプおよびグリロン2タイプか  
らの個々のポリアミドからなる単層管と、3タイプのグ  
リロンの同時押出しにより構成された本発明による3層  
管との透過性試験の結果を比較して示す柱状グラフであ  
る。

【図3】グリラミド2タイプおよびグリロン1タイプか  
らの個々のポリアミドからなる単層管と、3タイプのグ  
リロンの同時押出しにより構成された本発明による3層  
管との透過性試験の結果を比較して示す柱状グラフであ  
る。

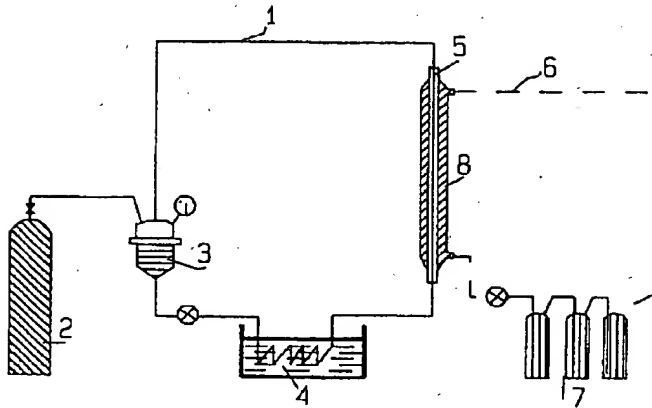
【図4】図4に相応する、個々のポリアミドタイプか  
らなる単層管と、本発明による同時押出しの3層管との透  
過性試験の結果を比較して示す柱状グラフである。

【図5】2タイプの個々のポリアミドからなる単層管を  
透過した燃料中の芳香族炭化水素量を異なる温度で測定  
した結果を示す柱状グラフである。

【符号の説明】

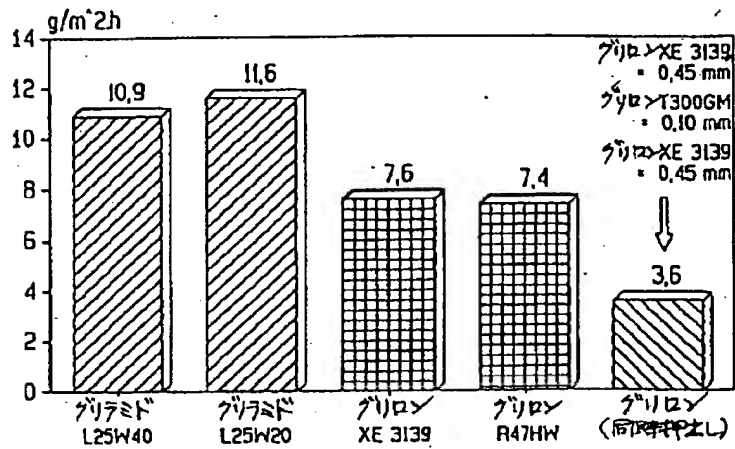
- |   |            |
|---|------------|
| 1 | 燃料循環路      |
| 2 | 耐圧ポンベ      |
| 3 | サージタンク     |
| 4 | 加熱装置       |
| 5 | 導管区間       |
| 6 | キャリヤ循環路    |
| 7 | 活性炭フィルター装置 |

【図1】



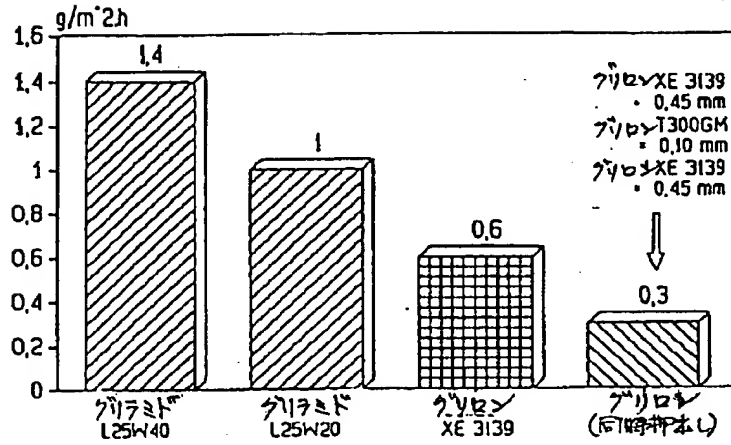
【図2】

管  $8 \times 1 \text{ mm}$  を通る燃料透過性  
 $T = 70^\circ\text{C}$  4 パール 未添加 スーパーグレード石油  
 + エタノール 5 重量%、メタノール 3 重量%、  
 イソプロパノール 2 重量%



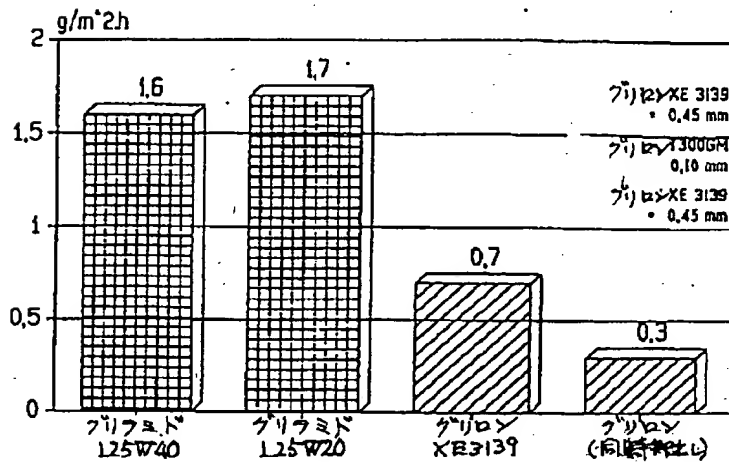
【図3】

管  $8 \times 1 \text{ mm}$  を通る燃料透過性  
 $T = 70^\circ\text{C}$  4 パール 添加スーパーグレー  
 ド石油



【図4】

管  $8 \times 1 \text{ mm}$  を通る燃料透過性  
 $T = 70^\circ\text{C}$  4 パール 未添加スーパーグレー  
 ド石油



【図5】

透過したFAM15中のトルオール（芳香族成分）含量  
 FAM15中の初期トルオール含量 = 42.2  
 5重量%

